

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-302550
(P2002-302550A)

(43) 公開日 平成14年10月18日 (2002. 10. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 J 3/03	C F J	A 6 1 K 7/00	B 4 C 0 8 3
A 6 1 K 7/00			C 4 F 0 7 0
			N 4 J 0 0 2
		C 0 8 K 5/09	
C 0 8 J 3/075	C F J	C 0 8 L 91/00	

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-108572(P2001-108572)

(22) 出願日 平成13年4月6日 (2001. 4. 6)

(71) 出願人 000193601

水澤化学工業株式会社

東京都中央区日本橋室町一丁目13番6号

(72) 発明者 井上 宏志

東京都中央区日本橋室町1丁目13番6号

水澤化学工業株式会社内

(72) 発明者 小川 寛

東京都中央区日本橋室町1丁目13番6号

水澤化学工業株式会社内

(74) 代理人 10006/183

弁理士 鈴木 郁男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油中水型エマルジョン

(57) 【要約】

【課題】 分散安定性や保湿性に優れ、しかも臭気や着色傾向がなく、製造も容易な油中水型エマルジョンを提供する。また、油中に多量の水分を含有させた場合にも尚優れた分散安定性や保湿性が維持される油中水型エマルジョンを提供する。

【解決手段】 乳化剤として複合金属水酸化物カルボン酸塩を含有することを特徴とする油中水型エマルジョン。該複合金属水酸化物カルボン酸塩は二価金属及び三価金属を含み且つカルボン酸成分が高級脂肪酸であり、油中水型エマルジョン中に0.1乃至25重量%の量で含有する。

【特許請求の範囲】

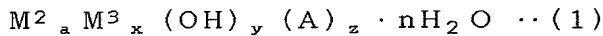
【請求項1】 乳化剤として複合金属水酸化物カルボン酸塩を含有することを特徴とする油中水型エマルジョン。

【請求項2】 複合金属水酸化物カルボン酸塩を0.1乃至25重量%の量で含有することを特徴とする請求項1に記載の油中水型エマルジョン。

【請求項3】 複合金属水酸化物カルボン酸塩が二価金属及び三価金属を含み且つカルボン酸成分が高級脂肪酸であるものであることを特徴とする請求項1または2に記載の油中水型エマルジョン。

【請求項4】 複合金属水酸化物カルボン酸塩がX線回折 ($Cu-K\alpha$) において、 $2\theta=1$ 乃至 2.5° に回折ピークを有するものであることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の油中水型エマルジョン。

【請求項5】 複合金属水酸化物カルボン酸塩が、下記一般式(1)



式中、 M^2 は二価金属を表し、

M^3 は三価金属を表し、

Aは脂肪族カルボン酸から成るアニオンを表し、

a、x、y及びzは下記式

$a > 0$ 、

$3x + 2a - y - mz = 0$ (式中mはアニオンAの価数である)

$0.3 \leq a/x \leq 2.5$

$1.5 \leq y/(a+x) \leq 3.0$

$1.0 \leq (a+x)/z \leq 20.0$

を満足する数であり、

nは7以下の数である、で表される化学組成を有するものであることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の油中水型エマルジョン。

【請求項6】 二価金属がマグネシウム及び/または亜鉛であることを特徴とする請求項5に記載の油中水型エマルジョン。

【請求項7】 三価金属がアルミニウムであることを特徴とする請求項5または6に記載の油中水型エマルジョン。

【請求項8】 アニオンが炭素数12乃至22の1価脂肪酸であることを特徴とする請求項5乃至7の何れかに記載の油中水型エマルジョン。

【請求項9】 複合金属水酸化物カルボン酸塩を油相に添加し且つこれを水相と攪拌下に混合することにより得られたものであることを特徴とする請求項1乃至8の何れかに記載の油中水型エマルジョン。

【請求項10】 乳化剤としてトリオクタヘドラル型粘土鉱物を更に含有することを特徴とする請求項1乃至9の何れかに記載の油中水型エマルジョン。

【請求項11】 複合金属水酸化物カルボン酸塩とトリオクタヘドラル型粘土鉱物とを99.9:0.1乃至3

5:65の重量比で且つ合計で0.1乃至25重量%の量で含有することを特徴とする請求項10に記載の油中水型エマルジョン。

【請求項12】 トリオクタヘドラル型粘土鉱物がスチブンサイト型粘土鉱物であることを特徴とする請求項10または11に記載の油中水型エマルジョン。

【請求項13】 トリオクタヘドラル型粘土鉱物が実質上マグネシウム、ナトリウム及びケイ素成分のみからなるフィロケイ酸マグネシウムナトリウムからなり且つエチレングリコールで処理した状態で面間隔16乃至26オングストロームにX線回折ピークを有するものであることを特徴とする請求項10乃至12の何れかに記載の油中水型エマルジョン。

【請求項14】 油相に複合金属水酸化物カルボン酸塩を添加し、水相にトリオクタヘドラル型粘土鉱物を添加し、両者を攪拌下に混合することにより得られたものであることを特徴とする請求項10乃至13の何れかに記載の油中水型エマルジョン。

【請求項15】 油と水とが99.9:0.1乃至8:92の範囲の重量比で存在することを特徴とする請求項1乃至14の何れかに記載の油中水型エマルジョン。

【請求項16】 水分散粒子の粒径が0.1乃至100 μm の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至15の何れかに記載の油中水型エマルジョン。

【請求項17】 請求項1乃至16の何れかに記載の油中水型エマルジョンからなることを特徴とする化粧用基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な無機系乳化剤を含有する油中水型エマルジョンに関するもので、より詳しくは分散安定性と保温性に優れ、化粧用基材等として有用な油中水型エマルジョンに関する。

【0002】

【従来の技術】エマルジョンには、大別して、水中油(O/W)型エマルジョンと油中水(W/O)型エマルジョンとの2種類が知られているが、前者は水中に油粒子が分散したものでマヨネーズなどが代表例であり、後者は油中に水粒子が分散したものでマーガリンやバターなどが代表例である。

【0003】これらのエマルジョンの中でも、多量の水の中に少量の油を分散させるO/W型エマルジョンの製造は比較的容易であるが、少量の油の中に多量の水を分散させるW/O型エマルジョンの製造は必ずしも容易ではないという問題がある。

【0004】油中水型エマルジョンの公知例として、特開昭57-81827号公報には、分岐鎖状無極性オイル、非イオン性液体乳化剤、ナトリウム・マグネシウム・フルオロリトシリケート・トリオクタヘドラル・モンモリロナイト・クレイと第4級アンモニウム塩との反応

生成物、水可溶性マグネシウム塩及び水からなり、エマルジョンの75乃至98容量%が水相で、25乃至2容量%が油相である油中水型エマルジョンが記載されている。

【0005】また、特開昭63-151351号公報には、水膨潤性粘土鉱物と、非イオン性界面活性剤と、油分と、水とを必須成分とする油中水型乳化組成物が記載されている。

【0006】更に、特開平7-48228号公報には、水膨潤性粘土鉱物を第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤と複合脂質または非イオン性界面活性剤とで処理して得られる有機変性粘土鉱物と、油分と、水相成分とを含有した油中水型エマルジョンを配合してなる口紅組成物が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術に見られる油中水型エマルジョンは、第4級アンモニウム塩を層間に組み込んだ粘土鉱物を用いると共に非イオン界面活性剤をも併用するものであり、しかも上記有機粘土鉱物は、特有の臭気を有すると共に、経時により着色する傾向が大きく、更に皮膚に対する刺激も無視できないなど、これに置き換わる乳化剤の出現が望まれている。

【0008】更に、既に指摘したとおり、公知の油中水型エマルジョンの製造では、界面活性剤、機械的攪拌方法、混合順序、温度などの諸条件の選定や制御に多くの制約がある。しかも、形成される油中水型エマルジョンの殆どのものは、分散安定性や保湿性が未だ十分満足するものではなく、製造が容易でしかも分散安定性や保湿性に優れた油中水型エマルジョンの出現が大いに望まれている。

【0009】従って、本発明の目的は、分散安定性や保湿性に優れ、しかも臭気や着色傾向がなく、製造も容易な油中水型エマルジョンを提供するにある。本発明の他の目的は、油中に多量の水分を含有させた場合にも尚優れた分散安定性や保湿性が維持される油中水型エマルジョンを提供するにある。本発明の更に他の目的は、界面活性剤の助けなしに乳化が可能となる油中水型エマルジョンを提供するにある。

【0010】

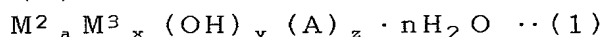
【課題を解決するための手段】本発明によれば、乳化剤として複合金属水酸化物カルボン酸塩を含有することを特徴とする油中水型エマルジョンが提供される。本発明の油中水型エマルジョンにおいては、

1. 複合金属水酸化物カルボン酸塩を0.1乃至25重量%、特に10.5乃至15重量%の量で含有すること、
2. 複合金属水酸化物カルボン酸塩が二価金属及び三価金属を含み且つカルボン酸成分が高級脂肪酸であるものであること、
3. 複合金属水酸化物カルボン酸塩がX線回折 (Cu-

$k\alpha$) において、 $2\theta = 1$ 乃至 2.5° に回折ピークを有するものであること、

4. 複合金属水酸化物カルボン酸塩が、下記一般式

(1)



式中、 M^2 は二価金属を表し、 M^3 は三価金属を表し、 A は脂肪族カルボン酸から成るアニオンを表し、 a 、 x 、 y 及び z は下記式 $a > 0$ 、 $3x + 2a - y - mz = 0$ (式中 m はアニオン A の価数である) $0.3 \leq a/x \leq 2.5$ 、 $1.5 \leq y/(a+x) \leq 3.0$ 、 $0 \leq (a+x)/z \leq 20.0$ を満足する数であり、 n は7以下の数である、で表される化学組成を有するものであること、

5. 二価金属がマグネシウム及び/または亜鉛であること、

6. 三価金属がアルミニウムであること、

7. アニオンが炭素数12乃至22の1価脂肪酸であること、

8. 複合金属水酸化物カルボン酸塩を油相に添加し且つこれを水相と攪拌下に混合することにより得られたものであること、が好ましい。本発明によればまた、乳化剤として複合金属水酸化物カルボン酸塩とトリオクタヘドラル型粘土鉱物を含有することを特徴とする油中水型エマルジョンが提供される。この複合型の油中水型エマルジョンにおいては、複合金属水酸化物カルボン酸塩とトリオクタヘドラル型粘土鉱物とを99.9:0.1乃至35:65の重量比、好適には98:2乃至68:32の重量比で且つ合計で0.1乃至25重量%、好適には、6.5乃至14重量%の量で含有することが好ましい。複合型の油中水型エマルジョンにおいて、

1. トリオクタヘドラル型粘土鉱物がスチブサイト型粘土鉱物であること、

2. トリオクタヘドラル型粘土鉱物が実質上マグネシウム、ナトリウム及びケイ素成分のみからなるフィロケイ酸マグネシウムナトリウムからなり且つエチレングリコールで処理した状態で面間隔16乃至26オングストロームにX線回折ピークを有するものであること、

3. 油相に複合金属水酸化物カルボン酸塩を添加し、水相にトリオクタヘドラル型粘土鉱物を添加し、両者を攪拌下に混合することにより得られたものであること、が好ましい。

本発明の油中水型エマルジョンでは、油と水とが99.9:0.1乃至8:92の範囲の重量比、好適には89:11乃至27:73の重量比で存在することが好ましい。また、水分散粒子の粒径は広範囲に変化させることができ、一般に0.1乃至100 μ m、特に0.1乃至50 μ mの範囲にあることが望ましい。本発明によればまた、上記油中水型エマルジョンからなることを特徴とする化粧用基材が提供される。

【0011】

【発明の実施形態】本発明は、複合金属水酸化物カルボン酸塩が油中に水粒子を分散させ、且つこの分散状態を安定化させる乳化剤として作用するという知見に基づくものである。本発明に用いる複合金属水酸化物カルボン酸塩は、実質上水不溶性のものであるが、後述する例に示すとおり、この複合金属水酸化物カルボン酸塩の粉末を流動パラフィン中に懸濁させ、この懸濁液中に水を添加し、この混合系を高速攪拌すると、油中水型エマルジョンが安定に生成することが分かった。

【0012】即ち、油中水型エマルジョンの生成は、混合系が白濁すること、及び混合系の粘度が上昇することにより確認されるが、水相が独立した分散粒子となっているという事実は、この混合系の保湿率が単なる混合物に比べて格段に向上していることや、混合系の電気伝導度が桁違いに低くなっていることによって確認できる（後述する実施例参照）。また、油中水型エマルジョンの分散安定性は、このエマルジョンを1週間程度放置し、重力により相分離が生じるか否かを観察することにより確認できる。

【0013】本発明に用いる複合金属水酸化物カルボン酸塩が実質上水不溶性であり、勿論油相に対しても不溶性であるにもかかわらず、安定な油中水型エマルジョンを形成することは真に驚くべきことである。この事実は、現象として見いだされたものであって、以下に述べる理由は何らかの意味で本発明を決して拘束するものではないが、複合金属水酸化物カルボン酸塩による乳化剤としての作用は次のようなものと考えられる。即ち、本発明に用いる複合金属水酸化物カルボン酸塩は、水酸基からなる親水性基とカルボン酸に基づく非極性基（親油性基）とを有している。かくして、この複合金属水酸化物カルボン酸塩では非極性基（親油性基）が油相に配列し、水酸基（親水性基）が水相に配列したミセル構造を形成し、油中水型エマルジョンの形成が安定に生じるものと思われる。図1に乳化剤として上記の複合金属水酸化物カルボン酸塩を使用した場合のモデル図を示す。

【0014】本発明に用いる複合金属水酸化物カルボン酸塩は、乳化作用を示すといっても、油中水型エマルジョンの形成に選択性を有するという事実も興味のあるところと思われる。この複合金属水酸化物カルボン酸塩は油相を取り込む能力が非常に大きいという特性を有している。このため、油相を微粒化分散させることは一般に困難であり、油相を連続相及び水相を分散相とすることにより、微粒化分散及び分散安定化が可能となるものである。

【0015】また、本発明に用いる複合金属水酸化物カルボン酸塩は、既に述べたとおり、油中水型エマルジョンの乳化剤として優れたものであるが、トリオクタヘドラル型粘土鉱物を併用することにより、油中水型エマルジョンにおける水相の含有量を、分散安定性や保湿率を低下させることなく、顕著に増大させることを見い出

した。

【0016】一例として、複合金属水酸化物カルボン酸塩単独を乳化剤として用いた油中水型エマルジョンでは、水相の量が40重量%を越えると分散安定性がやや低下する傾向が認められるのに対して、トリオクタヘドラル型粘土鉱物を併用すると、水相の量を70重量%に増大させた場合にも、尚分散安定性が保持される。本発明の油中水型エマルジョンでは、油と水とが99.9:0.1乃至8:92の範囲の重量比、好適には89:11乃至27:73の重量比で存在することが好ましい。また、水分散粒子の粒径は広範囲に変化させることができ、一般に0.1乃至100 μ m、特に0.1乃至50 μ mの範囲にあることが望ましい。

【0017】また、図2に乳化剤として複合金属水酸化物カルボン酸塩とトリオクタヘドラル型粘土鉱物とを組み合わせた場合のモデル図を示す。トリオクタヘドラル型粘土鉱物を単独で乳化剤として使用したときには、水中油（O/W）型エマルジョンを形成し、油中水（W/O）型エマルジョンを形成することが困難である。従って、本発明では、上記の複合金属水酸化物カルボン酸塩とトリオクタヘドラル型粘土鉱物を併用することにより、界面活性剤の使用なしに油中水型エマルジョンを形成することが大きな特徴である。

【0018】トリオクタヘドラル型粘土鉱物、特にスチブンサイト型粘土鉱物が乳化剤としての役割を演ずる上で、以下の三つの特性を有している。

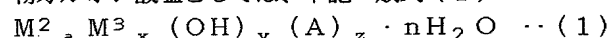
- (1) 親水性であると共に親油性を有していること。
 - (2) 結晶子サイズが超微細であり、水分を吸水してゲル状態を容易に形成するとともに、このゲル状態にせん断力を与えると流動性に富んだ液状態となること。
 - (3) カチオン交換容量が、他のス멕タイト族粘土鉱物より小さく、水溶液中での活性が小さいこと。
- が挙げられる。また、水中にあるトリオクタヘドラル型粘土鉱物は、水を吸収して膨潤し、積層していた基本層の一枚一枚がバラバラとなり、基本層表面に存在する正と負の電荷の関係から粘土鉱物の結晶体同士は連なり、いわゆるカードハウス構造を多数形成し非流動性のゲル状態を形成する。その結果、水は固定され安定性が維持されることが考えられる。このことから本発明の油中水型エマルジョンは、保水性が望まれる口紅等の化粧用基材、医療用のハップ剤等に使用することができる。

【0019】本発明の複合金属水酸化物カルボン酸塩はトリオクタヘドラル型粘土鉱物に比べ油相を取り込む能力が非常に大きいので、油相に複合金属水酸化物カルボン酸塩を添加し、水相にトリオクタヘドラル型粘土鉱物を添加し、両者を攪拌下に混合することにより得られる。

【0020】〔複合金属水酸化物カルボン酸塩〕本発明に用いられる複合金属水酸化物カルボン酸塩は、二価金属及び三価金属を含み且つカルボン酸成分として、高級

脂肪酸であるものが好ましい。また、複合金属水酸化物カルボン酸塩はX線回折 ($\text{Cu-K}\alpha$) において、 $2\theta = 1$ 乃至 2.5° に回折ピークを有することが特徴である。図3には、複合金属水酸化物カルボン酸塩及び有機変性ベントナイトのX線回折像を示している。複合金属水酸化物カルボン酸塩は $2\theta \approx 1.8^\circ$ (後述する試料S-1~S-3) に回折ピークがあるが、有機変性ベントナイトは $2\theta \approx 2.6^\circ$ (後述する試料S-4) に回折ピークがあり、相違していることが分かる。さらに、有機ベントナイトはベントナイトの層間に4級アンモニウム塩をインターカレートしたものが一般的であるため、安全性と臭いの面等の問題を有している。

【0021】本発明で好適に用いられる複合金属水酸化物カルボン酸塩としては、下記一般式(1)



式中、 M^2 は二価金属を表し、 M^3 は三価金属を表し、Aは脂肪族カルボン酸から成るアニオンを表し、a、x、y及びzは下記式

$$a > 0,$$

$$3x + 2a - y - mz = 0 \quad (\text{式中} m \text{ はアニオンAの価数である})$$

$$0.3 \leq a/x \leq 2.5$$

$$1.5 \leq y/(a+x) \leq 3.0$$

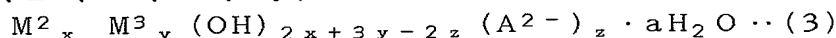
$$1.0 \leq (a+x)/z \leq 20.0$$

を満足する数であり、nは7以下の数である、で表される化学組成を有するものが使用される。

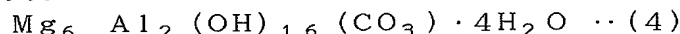
【0022】本発明に用いられる複合金属水酸化物カルボン酸塩の、二価金属 M^2 としては、Mg、Zn、Be、Ca、Ba、Sr、Cd、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pd、Sn、Pt、Pbなどが挙げられるが、これらの内でもMg及び/またはZnを用いるのが好適である。特に複合金属水酸化物にZnを含有するものは、後述する実施例から白色度が97%以上であり、化粧用基材として特に有用であることがわかる。

【0023】本発明に用いる複合金属多塩基性塩では、 $\text{M}^2 (\text{OH})_6$ の八面体層の M^2 が M^3 で同型置換されたものが基本層となり、この基本層間に前記置換による過剰カチオンと釣り合う形でアニオンが組み込まれたものであって、この基本構造が多数積み重なって層状結晶構造を形成している。

【0024】複合金属多塩基性塩の三価金属 M^3 としては、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ga、Y、Ru、Rh、In、Sb、La、Ce、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、H



式中、 M^2 はMg等の2価金属イオンであり、 M^3 はAl等の3価金属イオンであり、 A^{2-} は CO_3 等の2価アニオンであり、x、y及びzは $8 \geq x/y \geq 1/4$ および



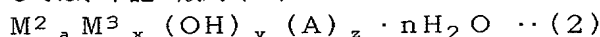
で表わされる化合物は、ハイドロタルサイトとして知ら

る、Er、Tm、Yb、Lu、Os、Ir、Au、Bi、Ac、Thなどが挙げられるが、これらの内でもAlが好適である。

【0025】複合金属多塩基性塩のアニオンは炭素数12乃至22の1価脂肪酸から成り、例えば、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、バルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキシン酸、ベヘン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等があるが、中でもステアリン酸が好適である。

【0026】本発明の複合金属水酸化物カルボン酸塩は直接合成で得ることもできるが、初めに複合金属水酸化物を合成し、その後複合金属水酸化物のアニオンを脂肪族カルボン酸でイオン交換して得ることもできる。

【0027】(複合金属水酸化物1) 本発明の複合金属水酸化物カルボン酸塩を得るための複合金属水酸化物としては、下記一般式(2)



式中、 M^2 は二価金属を表し、 M^3 は三価金属を表し、Aは、硫酸等のアニオン成分を表し、a、x、y及びzは下記式

$$a > 0,$$

$$3x + 2a - y - mz = 0 \quad (\text{式中} m \text{ はアニオンAの価数である})$$

$$0.3 \leq a/x \leq 2.5$$

$$1.5 \leq y/(a+x) \leq 3.0$$

$$1.0 \leq (a+x)/z \leq 10.0$$

を満足する数であり、nは7以下の数である、で表される化学組成を有するものがある。

【0028】上記の複合金属水酸化物の製法として、好ましくは、三価金属の水可溶性塩と二価金属の酸化物、水酸化物或いは水可溶性塩とを、pH3.5乃至10.0の条件下で、且つ50℃以上の温度で反応させ複合金属水酸化物を得る。得られた複合金属水酸化物は、脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩の存在下にイオン交換することにより、本発明に用いられる複合金属水酸化物カルボン酸塩を得る。

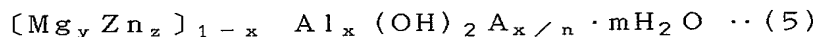
【0029】(複合金属水酸化物2) また、複合金属水酸化物としては、ハイドロタルサイトを用いることができる。ハイドロタルサイトは、炭酸アルミニウムマグネシウム水酸化物に属する合成鉱物である。炭酸アルミニウムマグネシウム水酸化物の一般的な化学組成は、下記式(3)

$$z/x+y > 1/20 \text{ を満足する正数であり、} a \text{ は } 0.25 \leq a/x+y \leq 1.0 \text{ を満足する数である。である。}$$

【0030】これらの内、式(4)

れる天然鉱物であり、この鉱物及び同族類は、協和化学

工業株式会社の出願に係る特公昭47-32198号、特公昭48-29477号及び特公昭48-29478号公報記載の方法等により合成されるものである。

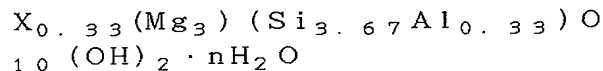


(式中、Aは1価乃至2価のアニオン、y、z及びxは、 $0.15 < z/(y+z) < 0.4$ 、 $0 < x < 0.6$ の条件を満足する数であり、nは、アニオンAの価数であり、mは、正数である)の化学組成を有するものである。

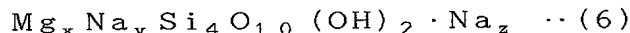
【0032】ハイドロタルサイトのアニオン交換において、脂肪族カルボン酸等の分子量が大きいアニオンでイオン交換を行うことは、困難である。そのため、一度500~700℃で焼成を行い、アニオンを飛ばした後にイオン交換を行わなければならない。また、イオン交換されやすいアニオン、例えば硫酸型ハイドロタルサイトにイオン交換したり、又は直接合成した後に、脂肪族カルボン酸にイオン交換することも可能である。

【0033】[トリオクタヘドラル型粘土鉱物]本発明に使用されるトリオクタヘドラル型粘土鉱物としては、

1. サボナイト (saponite)



2. 鉄サボナイト (iron saponite)



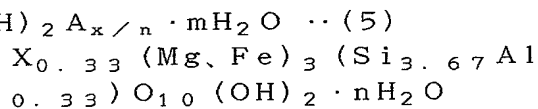
式中、xとyは $x+y < 3$ という条件下でxは2以上の数であり、yは0乃至0.1の数であり、zは、0より大で1.0までの数である、で表される化学組成を有する。

【0035】スチブンサイトの製造の一例としては、塩基性炭酸マグネシウムと、(i)ケイ酸ナトリウム、(ii)ケイ酸ナトリウムと非晶質シリカ及び(iii)非晶質シリカと水酸化ナトリウムから成る群より選ばれたシリカナトリウム成分を含有する水性組成物を水熱処理に付して合成する方法を挙げることができる。水熱処理は、上記混合物をオートクレーブに仕込み行うことができ、その水熱処理条件は、例えば100乃至300℃、特に150乃至200℃の温度で、0乃至100kg/cm² (ゲージ)、特に6乃至40kg/cm² (ゲージ)の圧力下に行うのがよい。反応時間は、一般に0.5乃至20時間のオーダーで十分である。反応により得られたスチブンサイトは、母液から固液分離し、水洗し、乾燥して得ることができる。

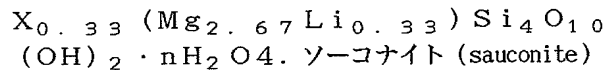
【0036】上記の方法で得られた、合成スチブンサイトは、一般にハンター白色度が80%以上、特に90%以上の白色粉末で、陽イオン交換容量は、一般に0.20乃至1.58ミリイクイバレント (meq) / g、特に0.2乃至1.0 meq / gの範囲のものである。また、比較的大きな比表面積を有しており、BET比表面積は、一般に200乃至500m² / g、特に350乃至450m² / gを有する。

【0037】本発明において、油相の油分は、食品、化

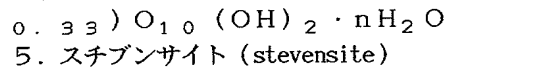
【0031】また、亜鉛を含有するハイドロタルサイト (亜鉛変性ハイドロタルサイト) は、一般的に下記式 (5)



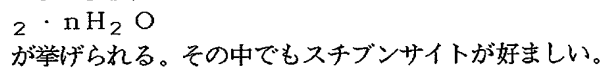
3. ヘクトライト (hectorite)



4. ソーコナイト (sauconite)



5. スチブンサイト (stevensite)



が挙げられる。その中でもスチブンサイトが好ましい。更に、上記のトリオクタヘドラル型粘土鉱物が実質上マグネシウム、ナトリウム及びケイ素成分のみからなるフィロケイ酸マグネシウムナトリウムからなり且つエチレングリコールで処理した状態で面間隔16乃至26オングストロームにX線回折ピークを有するものであることが好ましい。図4にエチレングリコールで処理した状態で測定したX線回折像を示す。

【0034】好適なスチブンサイトは、下記式 (6)

粧品、医薬品等の日常「油」という言葉で表現される物質すべてを包含している。その範囲も極性油から非極性油まで幅広く用いることができる。この中には、常温で固体のものでも、乳化操作の前もしくは操作中に加熱もしくは他の方法で液状態が維持できる油分、また、これらの油分に各種の化合物が溶解、一部置換もしくは分散状態にある複合油分も包含される。

【0038】これら油分としては、流動パラフィン、スクワラン、オリーブ油、月見草油、コメヌカ油、キャンデリラ油、カルナバロウ、牛脂、イソパラフィン、分岐鎖状軽パラフィン等の動植物油、炭化水素油、イソプロピルミリスレート、セチルイソオクタノエート、グリセリルトリオクタノエート、ペンタエリスリトールエトラー2-エチルヘキサニエート等のエステル油、メチルフェニルシリコン、ジメチルシリコン、デカメチルペンタシロキサン等のシリコン油、2-オクタリドデカノール、2-デシルテトラデカノール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、セチルアルコール等のアルコール、ベヘン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸等の脂肪酸、ワセリン、ラノリン、マイクロクリスタリン、ビースワックス等が挙げられる。

【0039】本発明において、水相は純粋な水のみでなく、この水に各種化合物、例えば、炭化水素、アミノ酸、タンパク質、水溶性化合物、色素、香料、薬剤、生薬、界面活性剤、増粘剤、防腐剤、金属イオン封鎖剤、

紫外線吸収剤等が溶解した溶液や配合分散している分散液も包含される。

【0040】本発明における乳化操作は、一般的に採用されている物理的もしくは化学的乳化技術をそのまま用いることができる。代表的な物理的方法としては、ホモジナイザー、コロイドミル、ボーテーター、ジェットフロ－ミキサー等の強力なせん断力を有する機械力を挙げることができる。また、化学的方法としては、ミセル溶解、逆ミセル、液晶等の物理化学的現象の解明と共に新しい乳化技術が開発されており、反転乳化法、HLB－温

度乳化法、界面活性剤相乳化法、ゲル化乳化法を挙げることができる。

【0041】

【実施例】本発明を次の例で説明するが 本発明は以下の例に限定されるものではない。尚 各試験方法は下記の方法に従って行った。

【0042】(1) X線回折

理学電機(株)製のRAD－IBシステムを用いて、Cu－K α にて測定した。

ターゲット	Cu
フィルター	Ni
検出器	SC
電圧	40KV
電流	20mA
カウントフルスケール	8000c/s
走査速度	1°/min
ステップサンプリング	0.017°
スリット	DS1/2° RS0.05mm SS1/2°
照角	6°
測定回折角範囲	1°～15° (2 θ)

【0043】(2) エチレングリコール処理によるX線回折

110℃で2時間乾燥した試料1.0gに、10%エチレングリコール水溶液をホールピペットで5mL加え、攪

拌棒で良くかき混ぜた後、60℃で12時間乾燥した。乾燥物をメノウ乳針ですりつぶし、下記の条件で測定を行った。

ターゲット	Cu
フィルター	Ni
検出器	SC
電圧	40KV
電流	20mA
カウントフルスケール	2000c/s
走査速度	1°/min
ステップサンプリング	0.033°
スリット	DS1/6° RS0.3mm SS1/6°
照角	6°
測定回折角範囲	1°～9° (2 θ)

面間隔(d)は、半価幅の midpoint から求めた回折角度(2 θ)から下記式(7)によって算出した。

$$d = (\lambda/2) \sin^{-1}(\theta) \quad \dots (7)$$

ただし λ はX線波長1.542Å

【0044】(3) 化学組成

化学分析は、湿式分析、原子吸光分析、イオンクロマトグラフィーにより行った。

【0045】(4) 平均粒径

Coulter 社製Particle Size Analyzer Model LS230 を使用し、平均粒径を測定した。

【0046】(5) 見掛け比重

JIS K 6220 (鉄シリンダー法) に準拠して測定した。

【0047】(6) 白色度

JIS P 8123 に準じて測定した。

【0048】(W/Oエマルジョンの評価)

(7) エマルジョンの安定性、色目、臭気

エマルジョンの安定性は、室温及び50℃に維持した恒温槽中でエマルジョンを1週間放置し、重力により相分離が生じるか否かを目視により観察し、以下のように評価した。

○：安定である

×：エマルジョン表面に相分離が認められる。

また、エマルジョンの色目は目視で観察し、臭気は臭いを嗅いで有無を判断した。

【0049】(8) 電気伝導度

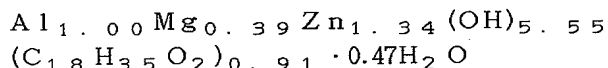
(株)堀場製作所製電気伝導度計(DS-14)で測定した。W/Oエマルジョンの乳化安定性を調べるために行

い、この値(単位 $\mu\text{S}/\text{cm}$)が小さいほど、W/Oエマルジョン乳化安定能が高い。

【0050】(9) 保湿率

JIS Z 0701に準拠して相対湿度20%(25℃)に調湿したデシケーターに試料を入れエマルジョンの重量減少を測定し、保湿率を求めた。また、50℃に維持した恒温槽中でのエマルジョンの重量減少も測定した。

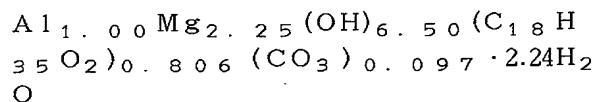
【0051】(試料調製1) イオン交換水371gを入れた1Lビーカーに、塩化アンモニウム(純度98.5%) 47.0g 酸化亜鉛($\text{ZnO}=99.6\%$) 70.7g 水酸化マグネシウム($\text{MgO}=65.9\%$) 52.9gを加え良く混合した。次に、このスラリーに室温下にて硫酸バンド($\text{Al}_2\text{O}_3=7.78\%$ $\text{SO}_3=18.4\%$) 400gを攪拌しながら徐々に注加後 95℃まで加温し 20時間反応を行った。反応終了後 濾過 反応液の倍量の温水で洗浄を行い濾過ケーキを得た。次に 2Lビーカーに 上記濾過ケーキを110℃乾物相当で50g計り取り イオン交換水を加え再分散後、10%スラリーとなるようにイオン交換水でメスアップし70℃に昇温した。別のビーカーにイオン交換水を張り85℃に昇温した後、後述するステアリン酸と当量の水酸化ナトリウムを加え混合後、ステアリン酸61.3g(対含有 SO_3 モル比で2.5)を投入した。85℃を保ちながら10%ステアリン酸ナトリウム溶液となるようにイオン交換水で調製し、先の水和物に徐々に注加した。70℃にて1時間 アニオン交換反応を行った後 濾過 反応液の倍量の温水で洗浄後、110℃にて一昼夜乾燥し 粉碎して白色粉末を得た。得られた白色粉末を分析した結果 この合成物のモル組成比は以下のものであった。



この試料をS-1とした。S-1のX線回折像を図3に、粉末物性を表1に示した。

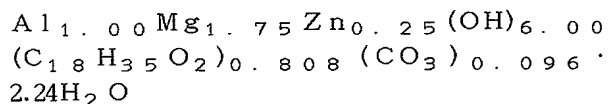
【0052】(試料調製2) イオン交換水293gを入れた2Lビーカーに、塩化マグネシウム六水水和物(純度98%) 156g、硫酸バンド($\text{Al}_2\text{O}_3=7.78\%$ $\text{SO}_3=18.4\%$) 219gを加え良く混合した。次に、この溶液を攪拌しながら、室温下にて、水酸化ナトリウム(純度96%) 90gとイオン交換水632gからなる水酸化ナトリウム水溶液を徐々に注加した。注加後、1.5Lオートクレーブを用いて170℃で6時間水熱合成を行った。反応終了後、濾過、反応液の倍量の温水で洗浄を行い、濾過ケーキを得た。次に 2Lビーカーに 上記濾過ケーキを110℃乾物相当で50g計り取り イオン交換水を加え再分散後、10%スラリーとなるようにイオン交換水でメスアップし70℃に昇温した。別のビーカーにイオン交換水を張り85℃に昇温した後、後述するステアリン酸と当量の水酸化ナトリウムを加え混合後、ステアリン酸60.4g(対含有 SO_3 モル比で2.5)を投入した。85℃を

保ちながら10%ステアリン酸ナトリウム溶液となるようにイオン交換水で調製し、先の水和物に徐々に注加した。70℃にて1時間 アニオン交換反応を行った後 濾過 反応液の倍量の温水で洗浄後、110℃にて一昼夜乾燥し 粉碎して淡黄色粉末を得た。得られた淡黄色粉末を分析した結果 この合成物のモル組成比は以下のようであった。



この試料をS-2とした。S-2のX線回折像を図3に 粉末物性を表1に示した。

【0053】(試料調製3) イオン交換水243gを入れた2Lビーカーに、塩化マグネシウム六水水和物(純度98%) 136g、塩化亜鉛(純度98%) 13.0g、硫酸バンド($\text{Al}_2\text{O}_3=7.78\%$ $\text{SO}_3=18.4\%$) 246gを加え良く混合した。次に、この溶液を攪拌しながら、室温下にて、水酸化ナトリウム(純度96%) 94gとイオン交換水656gからなる水酸化ナトリウム水溶液を徐々に注加した。注加後、1.5Lオートクレーブを用いて150℃で10時間水熱合成を行った。反応終了後、濾過、反応液の倍量の温水で洗浄を行い、濾過ケーキを得た次に 2Lビーカーに 上記濾過ケーキを110℃乾物相当で50g計り取り イオン交換水を加え再分散後、7.5%スラリーとなるようにイオン交換水でメスアップし70℃に昇温した。別のビーカーにイオン交換水を張り85℃に昇温した後、後述するステアリン酸と当量の水酸化ナトリウムを加え混合後、ステアリン酸60.4g(対含有 SO_3 モル比で2.5)を投入した。85℃を保ちながら10%ステアリン酸ナトリウム溶液となるようにイオン交換水で調製し、先の水和物に徐々に注加した。70℃にて1時間 アニオン交換反応を行った後 濾過 反応液の倍量の温水で洗浄後、110℃にて一昼夜乾燥し 粉碎して白色粉末を得た。得られた白色粉末を分析した結果 この合成物のモル組成比は以下のようであった。



この試料をS-3とした。S-3のX線回折像を図3に 粉末物性を表1に示した。

【0054】(試料調製4) Na型モンモリロナイト(クニミネ工業(株)製クニピアF)と第四級アンモニウム塩(ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、花王(株)製コータミンD86P)とのカチオン交換反応より調製した。10Lビーカーに Na型モンモリロナイトを110℃乾物相当で200g計り取り イオン交換水を加え再分散後、4%スラリーとなるようにイオン交換水でメスアップし80℃に昇温した。別のビーカーにイオン交換水を張り80℃に昇温した後、カチオン交換能の1.25倍となるように第四級アンモニウム塩(コータミンD86P)を加え

た。80℃を保ちながら6%コータミンD86P溶液となるようにイオン交換水で調製し、先の水和物に徐々に注加した。80℃にて1時間、カチオン交換反応を行った後、過剰反応液の倍量の温水で洗浄後、110℃にて一昼夜乾燥、粉碎して褐色を帯びた粉末を得た。この試料をS-4とした。S-4のX線回折像を図3に、粉末物性を表1に示した。

【0055】(試料調製5) 市販塩基性炭酸マグネシウム(株)トクヤマ製TT) 25.6gと3号ケイ酸ナトリウム108g(シリカ分24.0g)とを400mLの水に入れ、家庭用ミキサーで3分間混合した。次に、この液をイオン交換水で600mLにメスアップし、内容積1Lのオートクレブに加えた。攪拌器にて攪拌しているところへ炭酸ガスを吹込み、液の流動性が無くなった時点で吹込を止めた。180℃で3時間水熱合成した後、放冷した。内容物を過剰、水洗した後、乾燥して38.2gの合成スチブサイトを得た。この試料をS-5とした。エチレングリコール処理したS-5のX線回折像を図4に示した。

【0056】(実施例1) 300mLビーカーに乳化剤(S-1)を30g、流動パラフィン170gを添加し、90℃に昇温後、T.K.ホモミキサー(特殊機化工業(株))で2000rpm、5分間攪拌した。攪拌後、2時間真空下により脱気、冷却を行い、これを流動パラフィン懸濁液とした(これをLPS-1とする)。次に、流動パラフィン懸濁液をT.K.ホモミキサーで攪拌しながら、70℃に昇温した。ここに、イオン交換水をLPS-1:イオン交換水=90:10の重量比になるように少しずつ加えた。70℃、10000rpm、10分間攪拌後、2時間真空下により脱気、冷却を行ない、W/O型エマルジョン(S-1は、13.5wt%)を得た。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。

【0057】(実施例2) 実施例1において、LPS-1:イオン交換水=70:30の重量比にして行った以外は、実施例1と同様にして行い、W/O型エマルジョン(S-1は、10.5wt%)を得た。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。また、保湿率を図5(関係湿度20%)及び図6(50℃恒温槽)に示した。

【0058】(実施例3) 300mLビーカーに乳化剤(S-5)を6g、イオン交換水194gを加え、スターラーで2時間攪拌した。これをS-5溶液とした。次に、LPS-1をT.K.ホモミキサーで攪拌しながら、70℃に昇温した。ここにS-5溶液を、LPS-1:S-5溶液=70:30の重量比になるように少しずつ加えた。1000rpm、10分間攪拌した後、2時間真空下により脱気、冷却を行ない、W/O型エマルジョン(S-1及びS-5合計で、11.4wt%)を得た。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。

【0059】(実施例4) 実施例3において、LPS-1:S-5溶液=60:40の重量比になるようにして

加えた以外は、実施例3と同様に行い、W/O型エマルジョン(S-1及びS-5合計で、10.2wt%)を得た。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。

【0060】(実施例5) 実施例3において、LPS-1:S-5溶液=50:50の重量比になるようにして加えた以外は、実施例3と同様に行い、W/O型エマルジョン(S-1及びS-5合計で、9.0wt%)を得た。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。また、保湿率を図5(関係湿度20%)及び図6(50℃恒温槽)に示した。

【0061】(実施例6) 実施例3において、LPS-1:S-5溶液=40:60の重量比になるようにして加えた以外は、実施例3と同様に行い、W/O型エマルジョン(S-1及びS-5合計で、7.8wt%)を得た。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。

【0062】(実施例7) 実施例3において、LPS-1:S-5溶液=30:70の重量比になるようにして加えた以外は、実施例3と同様に行い、W/O型エマルジョン(S-1及びS-5合計で、6.6wt%)を得た。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。また、保湿率を図5(関係湿度20%)及び図6(50℃恒温槽)に示した。

【0063】(実施例8) 実施例3において、乳化剤(S-1)をS-2に変えた以外は、実施例3と同様に行い、W/O型エマルジョン(S-2及びS-5合計で、11.4wt%)を得た。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。

【0064】(実施例9) 実施例8と同様にLPS-1の乳化剤(S-1)をS-2に変えて、実施例5と同様の割合(50:50)の重量比になるようにして加えた以外は、実施例8と同様に行い、W/O型エマルジョン(S-2及びS-5合計で、9.0wt%)を得た。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。また、保湿率を図5(関係湿度20%)及び図6(50℃恒温槽)に示した。

【0065】(実施例10) 実施例8において、乳化剤(S-2)をS-3に変えた以外は、実施例8と同様に行い、W/O型エマルジョン(S-3及びS-5合計で、11.4wt%)を得た。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。

【0066】(実施例11) 実施例10と同様にLPS-1の乳化剤(S-1)をS-3に変えて、実施例5と同様の割合(50:50)の重量比になるようにして加えた以外は、実施例10と同様に行い、W/O型エマルジョン(S-3及びS-5合計で、9.0wt%)を得た。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。また、保湿率を図5(関係湿度20%)及び図6(50℃恒温槽)に示した。

【0067】(比較例1) 実施例3において、流動パラフィンに乳化剤(S-1)を加えなかったところ、W/

O型エマルジョンではなくO/W型エマルジョンが得られた。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。また、保湿率を図5（関係湿度20%）及び図6（50℃恒温槽）に示した。

【0068】（比較例2）300mLビーカーに乳化剤（S-4）を10g、流動パラフィン190gを添加し、90℃に昇温後、T.K.ホモミキサーで2000rpm、5分間攪拌した。攪拌後、2時間真空下により脱気、冷却を行い、これを流動パラフィン懸濁液とした（これをLPS-2とする）。次に、流動パラフィン懸濁液をT.K.ホモミキサーで攪拌しながら、70℃に昇温した。ここにS-5溶液を、LPS-2：S-5溶液＝70：30の重量比となるように少しずつ加えた。10000rpm、10分間攪拌した後、2時間真空下により脱気、冷却を行い、W/O型エマルジョン（S-4及びS-5合計で、4.4wt%）を得た。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。室温でのエマルジョンの安定性は良好であったが、50℃恒温槽中において相分離が認められた。また、色目が悪く、異臭も認められた。

【0069】（比較例3）比較例2において、LPS-2：S-5溶液＝50：50の重量比になるようにして加えた以外は、比較例2と同様に行い、W/O型エマルジョン（S-4及びS-5合計で、4.0wt%）を得た。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。また、保湿率を図5（関係湿度20%）及び図6（50℃恒温槽）に示した。室温でのエマルジョンの安定性は良好であったが、50℃恒温槽中において相分離が認められた。また、色目が悪く、異臭も認められた。

【0070】（比較例4）比較例2において、LPS-2：S-5溶液＝30：70の重量比になるようにして加えた以外は、比較例2と同様に行った。S-5溶液の添加量を増加することでエマルジョンがW/OからO/Wに反転した。得られたエマルジョンの評価結果を表2に示した。また、保湿率を図5（関係湿度20%）及び図6（50℃恒温槽）に示した。

【0071】

【表1】

項目	試料			
	S-1	S-2	S-3	S-4
粒度 (μm)	1.042	1.409	0.589	2.759
見掛け比重 (g/mL)	0.262	0.252	0.248	0.215
白色度	98.8	95.0	97.6	88.4

【0072】

【表2】

実施例	W/O エマルジョンの安定性		色	臭気	電気伝導度 (μS/cm)
	室温, 7日間	50℃, 7日間			
1	○	○	白	無	—
2	○	○	白	無	—
3	○	○	白	無	0.90
4	○	○	白	無	1.58
5	○	○	白	無	2.12
6	○	○	白	無	2.47
7	○	○	白	無	4.62
8	○	○	淡黄	無	0.64
9	○	○	白	無	4.28
10	○	○	白	無	1.06
11	○	○	白	無	2.15
比較例					
1	—	—	白	無	1136
2	○	×	黄	有	0.53
3	○	×	淡黄	有	2.97
4	—	—	白	有	668

【0073】

【発明の効果】本発明は、乳化剤として複合金属水酸化物カルボン酸塩を含有することを特徴とする油中水型エマルジョンが提供された。本発明に用いられる複合金属水酸化物カルボン酸塩は二価金属及び三価金属を含み且つカルボン酸成分が高級脂肪酸を用いることにより、分散安定性及び保湿性に優れ、しかも臭気や着色傾向がなく、製造も容易な油中水型エマルジョンが得られる。更に本発明は、乳化剤として上記の複合金属水酸化物カルボン酸塩とともに、トリオクタヘドラル型粘土鉱物を併用することにより、油中水型エマルジョンにおける水相の含有量を、分散安定性及び保湿率を低下させることなく、顕著に増大させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】乳化剤として、複合金属水酸化物カルボン酸塩を使用した場合のモデル図。

【図2】乳化剤として複合金属水酸化物カルボン酸塩とトリオクタヘドラル型粘土鉱物とを組み合わせた場合のモデル図。

【図3】複合金属水酸化物カルボン酸塩及び有機変性ベントナイトのX線回折像。

【図4】トリオクタヘドラル型粘土鉱物である合成スチブンサイトを、エチレングリコールで処理した状態で測定したX線回折像。

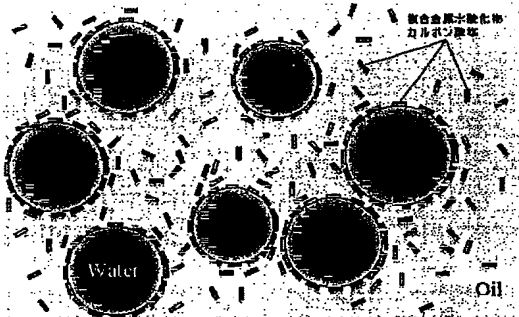
【図5】JIS Z 0701に準拠して相対湿度20%（25℃）に調湿したデシケーターに試料を入れエマ

ルジョンの重量減少より求めた保湿率。

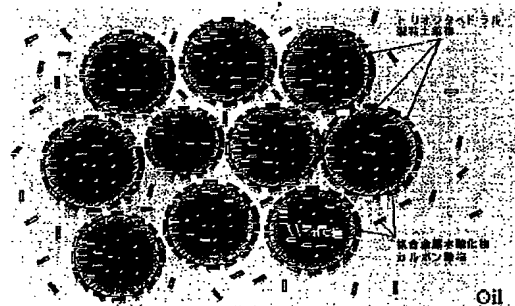
【図6】50℃に維持した恒温槽中でのエマルジョンの

重量減少より求めた保湿率。

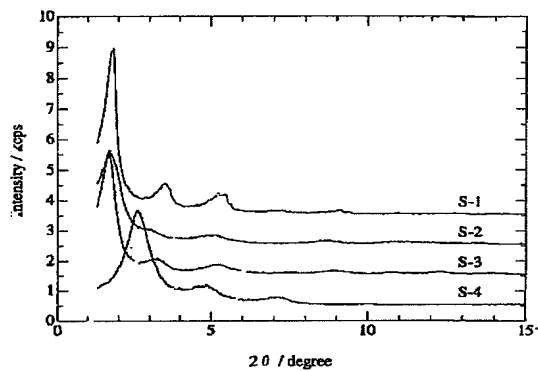
【図1】



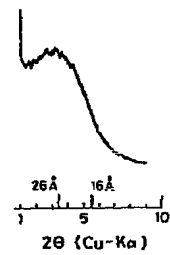
【図2】



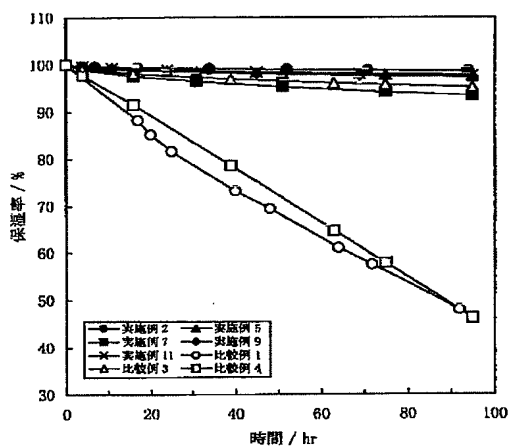
【図3】



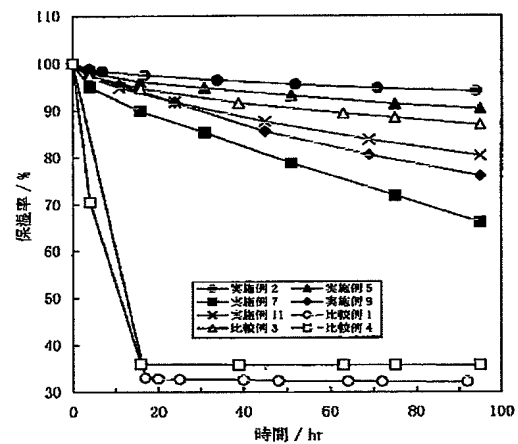
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 08 K 5/09		C 08 J 3/03	C F J
C 08 L 91/00			

Fターム(参考) 4C083 AB371 AB441 AC022 AC231
CC01 DD32 EE01 FF01
4F070 AA60 AA63 AC32 AC36 AC40
AC43 AC92 AC94 AE14 BB03
CA02 CA03 CA18 CB02 CB03
4J002 AE031 AE041 CP031 EA016
EC036 EC066 EF056 EH026
EH046